

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81102988.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 91/44**  
**A 61 K 7/13**

(22) Anmeldetag: 18.04.81

(30) Priorität: 25.04.80 DE 3016008

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.11.81 Patentblatt 81/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

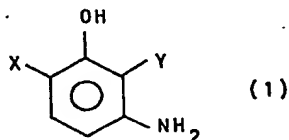
(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Rose, David, Dr.  
Holbeinweg 7  
D-4010 Hilden(DE)

(72) Erfinder: Maak, Norbert, Dr.  
Liebigstrasse 18  
D-4040 Neuss(DE)

(54) Neue Kupplerkomponenten für Oxidationshaarfärben, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Haarfärbemittel.

(57) Neue Chlor-methyl-m-aminophenole der allgemeinen Formel (I) und die Verwendung der Substanzen oder deren Salzen als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärben



X, Y = Cl oder -CH<sub>3</sub>, mit der Maßgabe, daß wenn X = Cl  
Y = -CH<sub>3</sub> und umgekehrt.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Chlor-methyl-m-nitrophenole in Gegenwart von Raney-Nickel in einem inerten Lösungsmittel.

Bevorzugt ist der Einsatz von 2-Chlor-6-methyl-3-amino-phenol in Kombination mit üblichen Entwicklersubstanzen, vorzugsweise mit Tetraaminopyridin, in Mengen von 0,2 - 5 (1-3) Gew.-%.

Bei ihrem Einsatz als Kupplerkomponenten liefern die neuen Verbindungen sehr intensive, von hellblau über dunkelblau bis dunkelvioletts reichende Farbtöne.

Düsseldorf, d n 22. April 1980

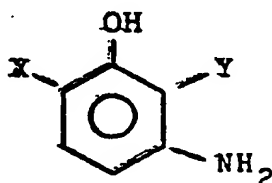
Z./B8.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6187 EP

"Neue Kupplerkomponenten für Oxidationshaarfärben, deren Herstellung und Verwendung, sowie diese enthaltende Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind neue Chlor-methyl-m-aminophenole der allgemeinen Formel



10 in der X und Y für ein Chloratom oder einen Methylrest stehen, mit der Maßgabe, daß wenn X ein Chloratom darstellt Y ein Methylrest und wenn X einen Methylrest darstellt Y ein Chloratom ist.

15 Die Herstellung der neuen Chlor-methyl-m-aminophenole erfolgt in an sich bekannter Weise durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Chlor-methyl-m-nitrophenole in Gegenwart von Raney-Nickel in einem inerten Lösungsmittel.

20 Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung der neuen Chlor-methyl-m-aminophenole als solcher oder in Gestalt ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärben sowie Haarfärbemittel, die die neuen Chlor-methyl-m-aminophenol bzw. deren Salze enthalten.

25

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen wie p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolonderivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylendiaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt.

Gute Oxidationshaarfärbstoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

15

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sie sollen darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

20

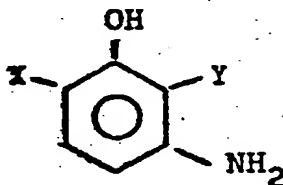
Es bestand daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfärbstoffen die Aufgabe, geeignete Komponenten aufzufinden, die vorgenannte Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen.

25

Es wurde nun gefunden, daß man zu Oxidationshaarfärbstoffen, die den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden, gelangt, wenn man als Kupplerkomponenten Chlor-m thyl-m-aminophenole der allgemeinen Formel

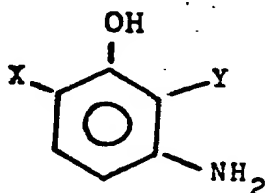
30

35



in der X und Y für ein Chloratom oder einen Methylrest stehen, mit der Maßgabe, daß wenn X ein Chloratom darstellt Y ein Methylrest und wenn X einen Methylrest darstellt Y ein Chloratom ist, sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Säuren in Kombination mit üblichen Entwicklersubstanzen verwendet.

Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarben mit einem Gehalt an Chlor-methyl-m-aminophenolen der allgemeinen Formel



in der X und Y die vorgenannte Bedeutung haben, sowie deren Salzen mit anorganischen oder organischen Säuren als Kupplerkomponenten und den in Oxidationshaarfärbemitteln üblichen Entwicklersubstanzen stellen demnach wertvolle Kompositionen auf dem Gebiet der Oxidationshaarfärbemittel dar.

Bei ihrem Einsatz als Kupplerkomponenten liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den im allgemeinen für die Oxidationshaarfärbung verwendeten Entwicklersubstanzen sehr intensive, von hellblau über dunkelblau bis dunkelviolett reichende Farbtöne und stellen somit eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Chlor-methyl-m-aminophenole durch sehr gute Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen, durch eine gute Löslichkeit in Wasser, eine gute Lagerstabilität und toxikologische sowie dermatologische Unbedenklichkeit aus.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwenden Chlor-methyl-m-aminophenole können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren wie zum Beispiel als Chloride, Sulfate, 5 Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß einzustehende Kupplerkomponenten sind 2-Methyl-6-chlor-3-aminophenol und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Säuren zu nennen. 10

Als Beispiel für in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre 15 aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, N-Methyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-20 hydroxyethylamino-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylendiamin, 2-Chlor-, 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere 25 funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen,  $\text{NH}_2$ -Gruppen,  $\text{NHR}$ -Gruppen,  $\text{NR}_2$ -Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellt, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazon-derivate wie 1-Methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-Amino-30 pyrazolonderivate wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5, N-Butyl-N-sulfo-butyl-p-phenylendiamin, Tetraaminopyrimidine wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4,5-Diamino-2,6-bismethylaminopyrimidin, 2,5-Diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-35 dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-piperidino-

pyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-anilino-pyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-morpholinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-8-hydroxy-ethylamino-pyrimidin anzuführen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten liefern neben anderen Farbnuancen mit entsprechenden Entwicklersubstanzen dunkelblaue, besonders intensive Haarfärbungen, die sich durch außerordentliche Lichtechtheiten auszeichnen. Sie sind daher auch als Nuancierkomponente zur
- 10 Erzielung möglichst kräftiger und den natürlichen Haarfarbnuancen weitgehend entsprechender Farbtöne von besonderer Wichtigkeit, da sich bei der Erstellung natürlicher Farbnuancen unter Zuhilfenahme von Blaukupplerkomponenten häufig Schwierigkeiten ergeben. Besondere
- 15 Bedeutung kommt dabei den erfindungsgemäßen Verbindungen als Kupplerkomponenten in Kombination mit 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin als Entwicklersubstanz zu, wobei sich insbesondere 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol als Nuancierkomponente eignet.

20

- In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweck-
- 25 mäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz gelangt.

- Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte
- 30 darstellen, vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplersubstanz Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Chlor-methyl-m-
- 35 aminophenole gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren üblichen Kupplersubstanzen darstellen.

Darüber hinaus können die erfingungsgemäßen Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoff im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

5

Die oxidative Kupplung, das heißt die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

15

Die erfingungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind zum Beispiel Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümole und Haarpflegemittel wie Pantothenensäure und Cholesterylacetat zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie zum Beispiel Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis

30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

5 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8-10 erfolgen. Die Anwendungstem-  
10 peraturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40° C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

15 Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Färbungen, insbesondere auch die Blautöne zeigen unter Einsatz unterschiedlicher Entwickler- und Kupplerkomponenten besonders intensive Farbnuancen. Die erziel-  
20 ten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibecktheitseigenschaften und lassen sich leicht mit Reduktionsmitteln wieder abziehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegen-  
25 stand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

30

35

B e i s p i e l e

Zunächst wird nachstehend die Herstellung der erfindungsgemäßen Chlor-methyl-m-aminophenole beschrieben.

5

A) 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid.

14 g 2-Chlor-6-methyl-3-nitrophenol, welches gemäß den Angaben in den Annalen der Chemie 417 (1918) Seite 246  
10 hergestellt worden war, wurden in 50 ml Ethanol in Gegenwart von Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingengt. Die gewünschte Substanz wurde  
15 in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 163° C erhalten.

B) 2-Methyl-6-chlor-3-aminophenol-hydrochlorid

20 Die Herstellung erfolgte analog den Angaben zu A), wobei als Ausgangsmaterial 2-Methyl-6-chlor-3-nitrophenol diente, welches gemäß den Angaben in den Annalen der Chemie 417 (1918) Seite 240 hergestellt worden war. Die gewünschte Substanz wurde in Form weißer Kristalle vom  
25 Schmelzpunkt 263° C erhalten.

Die vorgenannten, in ihrer Herstellung beschriebenen Chlor-methyl-m-aminophenole A und B wurden als Kupplerkomponenten in den folgenden Beispielen eingesetzt.

30

35

Als Entwicklerkomponenten dienten folgende Substanzen:

- E 1: p-Toluylendiamin  
E 2: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin  
5 E 3: 2-Piperidino-4,5,6-Triaminopyrimidin  
E 4: 2-Methylamino-4,5,6-Triaminopyrimidin  
E 6: p-Phenylendiamin  
E 7: 2-Chlor-p-phenylendiamin  
E 8: p-Aminophenol  
10 E 9: N-Methyl-p-phenylendiamin  
E 10: N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin  
E 11: N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form  
15 einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine  
Emulsion aus

- 10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>,  
10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz) der  
20 Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> und  
75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufge-  
führten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen ein-  
25 gearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels  
Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Was-  
ser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative  
Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung als  
Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtstei-  
30 len der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlö-  
sung gegeben wurden. Die jeweilige Färbecreme mit Zusatz  
von Oxidationsmitteln wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht  
besonders v rbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und  
d rt 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbepro-  
35 zesses wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel

ausg waschen und anschließend g trocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

5

Tabelle 1

	Beispiel	Entwickler	Kuppler	Erhaltener Farbton mit
				1 %iger $H_2O_2$ -Lösung
10	1	E 1	B	dunkelviolet
	2	E 2	B	violet
	3	E 2	A	dunkelblau
	4	E 1	A	blauviolet
	5	E 3	A	hellblau
15	6	E 4	A	dunkelblau
	7	E 5	A	blau
	8	E 6	A	violet
	9	E 7	A	dunkelviolet
	10	E 8	A	rotbraun
20	11	E 9	A	violettblau
	12	E 10	A	dunkelblau
	13	E 11	A	dunkelblau..

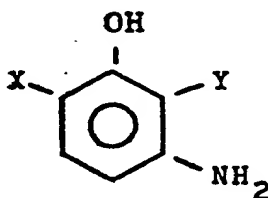
25

30

35

Patentansprüche

1) Chlor-methyl-m-aminophenole der allgemeinen Formel



in der X und Y für ein Chloratom oder einen Methylrest  
5 stehen, mit der Maßgabe, daß wenn X ein Chloratom dar-  
stellt Y ein Methylrest und wenn X einen Methylrest dar-  
stellt Y ein Chloratom ist.

2) Verfahren zur Herstellung der Chlor-methyl-m-amino-  
phenole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 man in bekannter Weise entsprechende Chlor-methyl-m-  
nitrophenole in Gegenwart von Raney-Nickel katalytisch  
hydriert.

3) Verwendung von Chlor-methyl-m-aminophenolen nach An-  
spruch 1 und 2, sowie deren Salzen mit anorganischen  
15 oder organischen Säuren als Kupplerkomponenten in Oxi-  
dationshaarfarbstoffen.

4) Verwendung von Chlor-methyl-m-aminophenolen insbeson-  
dere 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol nach Anspruch 1 - 3,  
sowie deren Salzen mit anorganischen oder organischen  
20 Säuren als Kupplerkomponenten in Kombination mit  
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin als Entwicklersubstanz in  
Oxidationshaarfarbstoffen.

5) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an Chlor-methyl-m-aminophenolen nach Anspruch 1 bis 4, sowie deren Salzen, mit anorganischen oder organischen Säuren als Kupplerkomponenten und den in Oxidationshaarfärben üblichen Entwicklersubstanzen.

6) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an Chlor-methyl-m-aminophenolen insbesondere 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol sowie deren Salzen mit anorganischen oder organischen Säuren als Kupplerkomponenten nach Anspruch 5, in Kombination mit 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin als Entwicklersubstanz.

7) Haarfärbemittel nach Anspruch 5 und 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombination in einer Menge von 0,2, bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel.

20

25

/13

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0039030  
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 2988

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 1 543 808</u> (L'OREAL) * Seite 1 *	1,3-7	C 07 C 91/44 A 61 K 7/13
	--		
	<u>FR - A - 2 233 982</u> (L'OREAL) * Patentansprüche * & DE - A - 2 429 780	1,3-7	
	--		
	<u>FR - A - 2 315 255</u> (L'OREAL) * Patentansprüche * & DE - A - 2 628 716	1,3-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)  C 07 C 91/44
	--		
	<u>FR - A - 2 302 725</u> (HENKEL) * Patentansprüche * & DE - A - 2 509 096	1,3-7	
	--		
	<u>DE - A - 1 939 063</u> (L'OREAL) * Patentansprüche *	1,3-7	
	----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	22-07-1981	MOREAU	